



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D3.6 - Analisi di tecniche di deposizione automatica per la produzione di membrane composite.

M. Di Carli, A. Pozio, A. Rinaldi

D3.6 - Analisi di tecniche di deposizione automatica per la produzione di membrane composite

M. Di Carli, A. Pozio, A. Rinaldi

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: WP3

Linea di attività LA 3.2: Analisi di tecniche di deposizione automatica per la produzione di membrane composite.
D3.6

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Mariasole Di Carli (ENEA)

Indice

1	Risultati attesi	6
2	Risultati ottenuti	6
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi.....	7
4	Prodotti ottenuti.....	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	7
6	Sintesi delle attività svolte.....	7
7	Dettaglio delle attività svolte	8
	TEST 1: ATTIVAZIONE E INFILTRAZIONE DI MEMBRANE ELETTROFILATE	8
	TEST 2: Elettrofilatura di polisulfone e Fumion per membrane AEM multifase	10
	Connectivity Acceptance TEST (CAT).....	13
11	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	17
12	Pubblicazioni scientifiche	17
13	Eventi di disseminazione	17
14	Descrizione dei risultati ottenuti	18

Indice delle figure

- Fig.1. Le immagini SEM di 4 campioni commerciali in fase di indagine.
- Fig.2. Spettri FTIR dei campioni fibra di vetro, FS2226E e Celgard2325.
- Fig.3. Attivazione delle membrane per inversione di fase.
- Fig.4. Rappresentazione della cella sperimentale per la misura della conducibilità.
- Fig.5. Misura della tensione in funzione della corrente sul campione elettrofilato, PSUFU-02, in soluzione di NaCl 0,5 M a 25 °C.
- Fig.6. Scatter-plot della conducibilità vs. lo spessore.
- Fig.7. Scatter-plot del numero di Gurley Number vs. lo spessore & analisi di regressione MINITAB.
- Fig. 8. Spettro FTIR delle diverse membrane prima e dopo l'attivazione con Fumion tramite la procedura ad inversione di fase.
- Fig.9. Immagini SEM della membrana FS2190 prima e dopo attivazione con Fumino.
- Fig. 10. Diminuzione della permeabilità all'aria della membrana multifase FS2190 attivata, in funzione dell'incremento di peso.
- Fig.11. Calandra Nanofaber per la laminazione delle membrane.
- Fig.12. Immagine SEM della membrana FS2190 pressata.
- Fig. 13. Variazione della permeabilità all'aria della FS2190 durante le fasi di pressatura.
- Fig. 14. Variazione dello spessore della FS2190 durante le fasi di pressatura.
- Fig. 15. Prova iniziale della ricetta base di PSU al 24% con alcune variazioni per garantire la formazione della membrana elettrofilata di PSU sulla nuova LE100.
- Fig. 16. Immagine SEM del campione PSUFU-01 (Fumion 1%) a diverse magnificazioni, a $T = 27\text{ °C}$, $UR = 45\%$, $d = 16\text{ cm}$, $FR = 0,6\text{ ml/h}$ e $\Delta V = 26\text{ V}$.
- Fig. 17. Immagine SEM di PSUFU (Fumion 1%) con a) $d = 12\text{ cm}$, $FR = 0,6\text{ ml/h}$, e b) $d = 10\text{ cm}$, $FR = 1\text{ ml/h}$ (PSUFU-02).

Indice delle tabelle

Tabella 1: Membrane commerciali selezionate.

Tabella 2: valori di conducibilità dei differenti campioni testati.

Tabella 3: valori di conducibilità dei differenti campioni testati.

Tabella 4. Permeabilità all'aria della FS2190 dopo diverse attivazioni successive con Fumion.

Tabella 5. Laminazione del campione FS2190 prima dell'attivazione.

Tabella 6. Misura della conducibilità della membrana FS2190 pressata e attivata.

Tabella 7. Procedura di pressatura Nanofaber per il campione FS2190.

Tabella 8. Caratteristiche del campione elettrofilato: PSUFU-02

1 Risultati attesi

Questa linea di attività LA3.2, si configura come complementare e parallela alla LA3.1, con una forte integrazione tra sperimentazione, modellazione e automazione per l'advanced manufacturing di materiali compositi multimateriale per AEM (presumibilmente Alkaline Electrolyzer Membranes).

I risultati attesi si prefiggono di definire e sviluppare un processo di produzione accelerato e automatizzato per materiali compositi, sfruttando un macchinario prototipale multi-tecnologico e "informato" dai modelli matematici di LA3.1, validati con test sperimentali.

La stazione dimostrativa offrirà tre tecnologie di deposizione: elettrospinning, ink jet- spraying e dipping, al fine di ottenere sistemi layer_by_layer con una infinità di gradi di libertà per costruire sistemi stratificati. Ognuna di queste tecnologie ha i propri meriti ed i propri limiti, determinando l'opportunità di un loro uso combinato per risultati ottimali. Risultati attesi: Identificazione della migliore tecnica di produzione avanzata, o della combinazione di tecniche, ed ottimizzazione della stessa per la produzione di materiali compositi per membrane anioniche.

D3.6 - Rapporto tecnico: "Analisi di tecniche di deposizione automatica per la produzione di membrane composite" [M42].

2 Risultati ottenuti

I risultati hanno riguardato il trasferimento, training e coaching al Team ENEA di competenze industriali per la fabbricazione multi-step per la co-filatura di polisulfone e elettrolita e l'approccio statistico per lo studio della correlazione tra processo e proprietà target (quelle meccaniche nello specifico). Questa prima parte è la prosecuzione del lavoro fatto durante il primo anno di contratto e descritto nel precedente deliverable contrattuale;

Inoltre, sono stati ottenuti risultati sulla creazione del backend e servizi software aggiuntivi per l'infrastruttura LE100.

In particolare, la strategia proposta per ottenere membrane multifase per applicazioni AEM tramite elettrofilatura ha previsto:

- TEST 1: Infiltrazione di una membrana (scheletrica) da parte di un elettrolita (ad esempio, Fumion) per creare un separatore composito per la conduttività anionica;
- TEST 2: Elettrofilatura ed elettrospruzzatura di una soluzione di miscela di un polimero (strutturale) e un elettrolita (ad esempio, Fumion).

Queste due strategie comportano diversi rischi di implementazione, con la prima potenzialmente più fattibile e la seconda più ambiziosa e gratificante. Lo sviluppo della prima strategia (denominata TEST1) è guidato dall'attivazione della superficie della membrana per consentire l'assorbimento dell'elettrolita. Lo sviluppo della seconda strategia (denominata TEST2) si basa invece sull'identificazione di un dominio di fabbricazione.

2.1 *Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti*

I risultati ottenuti rappresentano un avanzamento significativo rispetto allo stato dell'arte internazionale in più ambiti. Il trasferimento industriale di competenze e metodologie statistiche per la co-filatura e la correlazione statistica tra processo e proprietà meccaniche colma un gap metodologico spesso presente tra ricerca accademica e applicazione industriale. Questo approccio integrato (processo-proprietà) è ancora poco adottato e rappresenta un elemento distintivo rispetto ai tradizionali studi sperimentali basati su tentativi empirici.

Le due strategie esplorate (infiltrazione e co-elettrofilatura con elettrolita) affrontano una sfida aperta nella comunità scientifica: la realizzazione di membrane multifase che uniscano proprietà meccaniche strutturali e conducibilità ionica elevata, per applicazioni in fuel cell AEM o batterie. Anche i Test 1 e 2, rispettivamente infiltrazione e co-elettrofilatura con elettrolita, rappresentano un'evoluzione tecnica verso la realizzazione di separatori ibridi, oltreché rappresentare un approccio innovativo, ancora poco documentato a livello internazionale, che unisce due tecniche (elettrofilatura ed elettrospruzzatura) per ottenere una struttura composita controllata su scala nanometrica.

Lo sviluppo del backend e dei servizi software a supporto dell'infrastruttura LE100 rafforza l'aspetto di digitalizzazione della ricerca sui materiali, anticipando tendenze emergenti come il materials informatics e l'automated lab, attualmente oggetto di grande attenzione a livello globale.

3 Prodotti attesi

D3.6: Rapporto tecnico "Identificazione della migliore tecnica di produzione avanzata, o della combinazione di tecniche, ed ottimizzazione della stessa per la produzione di materiali compositi per membrane anioniche"

4 Prodotti ottenuti

Messa a punto di una stazione prototipale che abbia:

- il controllo fine delle condizioni ambientali di deposizione;
- la possibilità di lavorare anche per lo scale-up attraverso un piccolo sistema roll-to-roll di larghezza 10-30 cm e possibilità di lavorare con almeno due siringhe (da 1mL a 150 mL);
- il controllo automatizzato per dipping;
- la possibilità di ricevere e gestire "ricette" di produzione con alimentazione diretta da maschera IEMAP.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

L'acquisizione di materiali e forniture previste per lo svolgimento dell'attività ha subito ritardi accumulati nel corso del triennio oltre alla carenza di personale, l'assegno di ricerca biennale richiesto per la caratterizzazione chimico-fisica e design statistico del processo e dei materiali –non sono stati assegnati e pertanto si è resa necessaria la proroga di 6 mesi.

6 Sintesi delle attività svolte

L'attività ha previsto lo sviluppo di membrane multifase per applicazioni AEM tramite elettrofilatura in accordo a due approcci distinti:

- TEST 1: Infiltrazione di una membrana "scheletrica" con un elettrolita (ad esempio, Fumion) al fine di creare un separatore composito dotato di conduttività anionica;
- TEST 2: Elettrofilatura ed elettrospruzzatura di una soluzione contenente una miscela di un polimero strutturale e un elettrolita (ad esempio, Fumion).

Lo sviluppo della prima strategia (TEST 1) è guidato dall'attivazione della superficie della membrana per consentire l'assorbimento dell'elettrolita.

Lo sviluppo della seconda strategia (TEST 2) si basa invece sull'identificazione di un dominio specifico di fabbricazione.

7 Dettaglio delle attività svolte

TEST 1: ATTIVAZIONE E INFILTRAZIONE DI MEMBRANE ELETTROFILATE

È noto che l'elettrolita selezionato (Fumion), fornito in soluzione di NMP, non “bagna” né “impregna” facilmente le membrane polimeriche commerciali. Per acquisire informazioni utili alla progettazione di un sistema multifase di questo tipo, è stata pianificata un'attività preliminare di screening volta a valutare il comportamento di quattro membrane commerciali (elencate nella Tabella 1 e mostrate nella Figura 1). Come sistema di riferimento è stata utilizzata la membrana Celgard3401, già nota nei laboratori ENEA e considerata dotata di proprietà di conducibilità sufficienti una volta attivata con lo ionomero Fumion.

Tabella 1. Membrane commerciali selezionate.

Commercial Membrane (Backbone)	Composition	Thickness (μm)	Gurley number (s)
Celgard® 3401 (Surfactant-Coated)	Microporous Monolayer Membrane (PP)	25	620 [datasheet]
Celgard® 2325	Microporous Trilayer Membrane (PP/PE/PP)	25	645 [datasheet]
FS2190 (Freudenberg and co.KG)	PP	176	High permeable
FS2226(Freudenberg and co.KG)	PP	230	
Glass Fiber (Whatman)		190	

Queste membrane sono state caratterizzate per misurarne lo spessore e la permeabilità all'aria mediante il test di Gurley.

Dalla Figura 1 è evidente che la microstruttura presenta caratteristiche simili a un sistema elettrofilato, con una certa forma di laminazione (presumibilmente effettuata in linea o in un secondo momento). Tale aspetto incide naturalmente sulla porosità complessiva e ha orientato la strategia verso lo studio del processo di laminazione, con l'obiettivo di controllare non solo la bagnabilità, ma anche la struttura porosa della membrana.

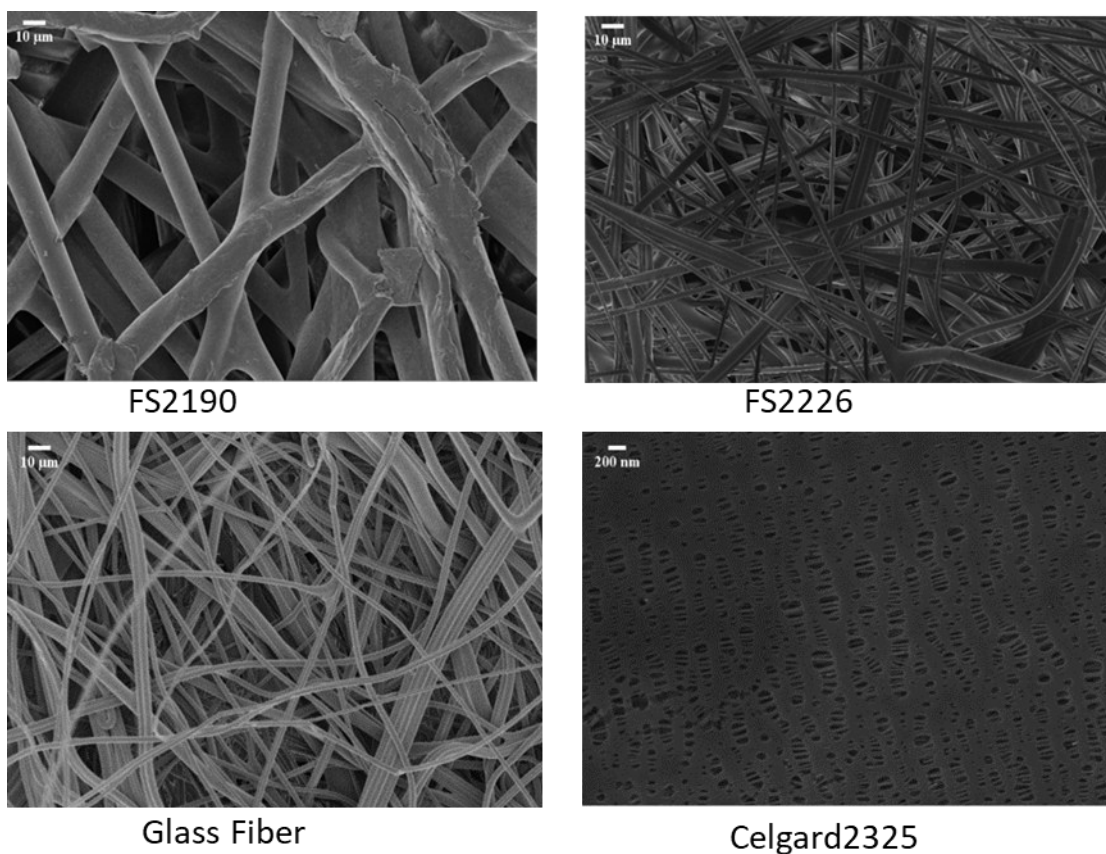


Fig.1. Le immagini SEM di 4 campioni commerciali in fase di indagine.

Come mostrato nella Figura 2, lo spettro FTIR dei campioni GF (glass fiber), FS2226E e Celgard2325 risulta pressoché simile.

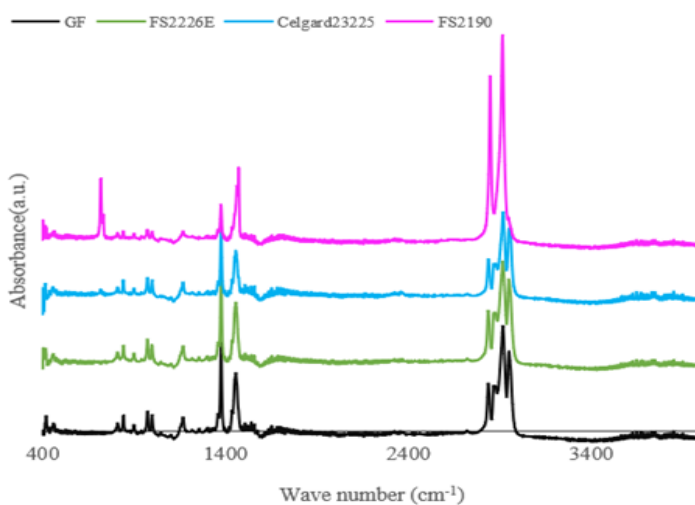
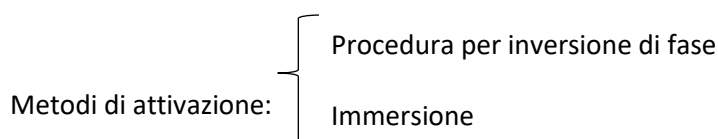


Fig.2. Spettri FTIR dei campioni fibra di vetro, FS2226E e Celgard2325.

È stata utilizzata una soluzione Fumion FAA-3 al 10% in peso per attivare 4 diverse membrane (diverse dalla Celgard3401) tramite un processo di inversione di fase, seguendo due procedure identificate come segue:

Metodi di attivazione:



La prima procedura, testata sulla membrana Celgard 3401, consisteva in un processo di inversione di fase (Fig.3), mentre la seconda prevedeva un'immersione.

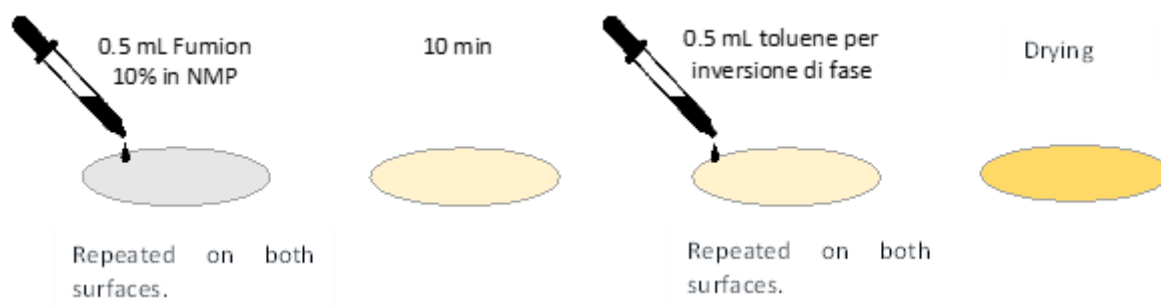


Fig.3. Attivazione delle membrane per inversione di fase.

Nella seconda procedura, i campioni di membrana sono stati immersi nella soluzione Fumion e lasciati in attesa per 10 minuti, quindi poi estratti e immersi in toluene, per poi lasciarli asciugare sotto cappa. Sono stati tagliati dei dischi per misurare la conducibilità ionica con un sistema elettrochimico (una cella di conducibilità a quattro sonde). (Diametro del disco 36 mm). Prima della misurazione, i campioni sono stati immersi in una soluzione di NaCl 0,5 M (almeno 24 ore).

TEST 2: Elettrofilatura di polisulfone e Fumion per membrane AEM multifase

Il polimero utilizzato come supporto della membrana è il polisulfone (PSU), ovvero una soluzione al 24% p/p di polisulfone dissolto in N-Metil-2-pirrolidone (NMP). Sono stati essiccati a 60 °C per tutta la notte 32,6 g di granuli puri di PSU (grado: Udel® P 1700 da Goodfellow, Cambridge, UK), dopodiché sono stati agitati fino a

completa dissoluzione in 100 ml di NMP (purezza 100%, VWR, Radnor, PA, USA) a temperatura ambiente. Come ionomero per lo scambio anionico è stato utilizzato **Fumion** (soluzione Fumion® FAA-3 in NMP al 10%, fornita da Fuma-Tech, Germania) per facilitare il trasporto degli ioni idrossido (OH⁻). La strategia fondamentale è stata quella di discostarsi dalla ricetta originale del PSU aggiungendo una piccola quantità di Fumion, con l'obiettivo di esplorare il dominio di produzione. La soluzione polimerica per l'elettrofilatura era una miscela di PSU/Fumion contenente l'1% in volume di Fumion.

Le membrane elettrofilate sono state sintetizzate utilizzando la nuova macchina per elettrofilatura **Fluidna-tek LE100** (Bioinicia SI, Spagna), acquisita da ENEA. Questa macchina è dotata di un grande collettore metallico stazionario piano (piano x-y) posto sotto un emettitore singolo che può muoversi lungo entrambe le direzioni x e y a velocità controllata, coprendo così l'area desiderata di deposizione sul collettore. La distanza tra collettore ed emettitore lungo l'asse z è anch'essa regolabile. L'emettitore e il collettore sono collegati a generatori ad alta tensione indipendenti. La soluzione polimerica viene alimentata nell'emettitore a una velocità regolabile tramite una siringa a pompa. Durante il processo di deposizione sono stati registrati l'umidità relativa (RH) e la temperatura. La morfologia dei campioni elettrofilati è stata esaminata con un microscopio elettronico a scansione con cannone a emissione di campo (FEG-SEM) (LEO1530, ZEISS, Jena, Germania). Lo spessore dei campioni è stato misurato tramite microscopio ottico (Axio Zoom. V16, ZEISS, Germania). La permeabilità all'aria è stata misurata con il dispositivo Gurley Precision Instruments 4118 (Troy, N.Y. USA). Il Gurley misura il tempo (t) impiegato da un certo volume d'aria (V) a passare attraverso una superficie specifica (A) sotto pressione uniforme. La permeabilità all'aria P si calcola come:

$$P = \frac{V}{A \times t} \quad (\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}) \quad (1)$$

dove il volume (V) può essere impostato su diversi valori (massimo 300 cm³) e l'area di apertura nel nostro set-up è disponibile in due dimensioni: A = 0,64 cm² (0,1 pollici quadrati) e 1,61 cm² (0,25 pollici quadrati). La conducibilità ionica della membrana è stata calcolata misurando la resistenza della membrana mediante una cella elettrochimica a quattro punte, illustrata in Figura 4. La cella è costituita da due compartimenti, ciascuno con due aperture per ospitare un elettrodo di platino e un elettrodo di riferimento. Due guarnizioni permettono il montaggio della membrana (diametro 3,5 cm) in modo completamente ermetico, separando fisicamente i due compartimenti. Ciò consente di esporre una superficie di 7,07 cm² alla soluzione. La corrente elettrica può circolare tra gli elettrodi di platino attraverso la membrana. Le misure per determinare la conducibilità ionica sono state eseguite tra due elettrodi di riferimento Ag/AgCl. La conducibilità ionica della membrana è stata determinata effettuando almeno tre misurazioni successive della differenza di potenziale tra gli elettrodi di riferimento. È stata applicata una scansione lineare di tensione in brevi intervalli di tempo (5 s), registrando la risposta in corrente in funzione della tensione, per determinare la resistenza (Ω) dal coefficiente angolare della retta di fitting (Figura 5).

La concentrazione della soluzione di NaCl nella cella sperimentale era di 0,5 M. La resistenza misurata della soluzione acquosa di NaCl tra i due elettrodi di riferimento senza membrana è indicata come R_{cell}. Inserendo la membrana, la resistenza totale è data dalla somma della resistenza della cella e della membrana:

$$R_{\text{measure}} = R_{\text{membrane}} + R_{\text{Cell}} \quad (2)$$

Conoscendo la resistenza della cella (R_{cell}), si ottiene la resistenza della membrana come differenza:

$$R_{membrane} = R_{measure} - R_{Cell} \quad (3)$$

La conducibilità ionica σ (Scm^{-1}) della membrana è calcolata dalla relazione:

$$\sigma = \frac{1}{R_{membrane}} \frac{l}{S} \quad (4)$$

dove l è lo spessore della membrana (cm), S è la superficie della membrana esposta al campo elettrico (cm^2) e $R_{membrane}$ è la resistenza della membrana (Ω). Il prodotto $S \times R_{membrane}$ rappresenta la resistenza specifica di area (ASR). Il comportamento meccanico del campione fabbricato è stato valutato tramite prove di resistenza a trazione uniaxiale.

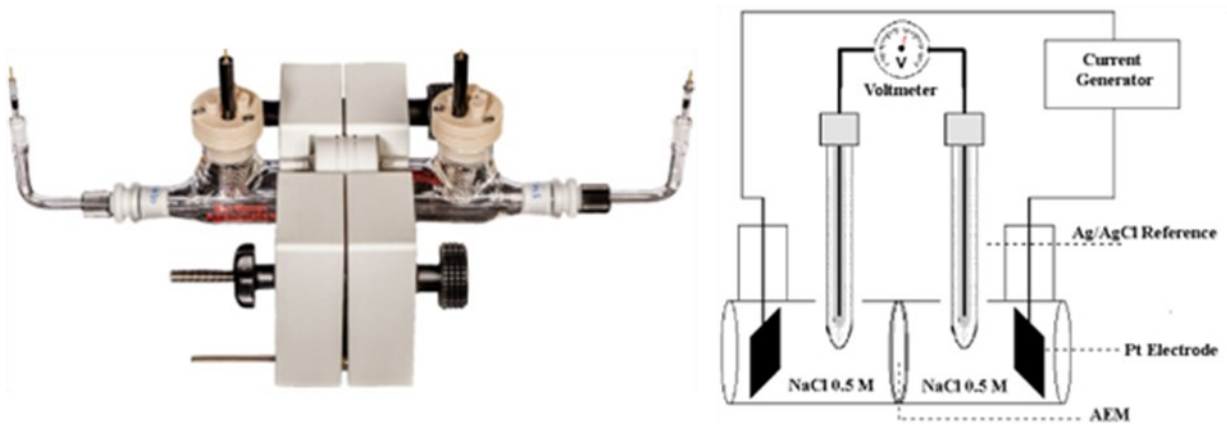


Fig. 4. Rappresentazione della cella sperimentale per la misura della conducibilità

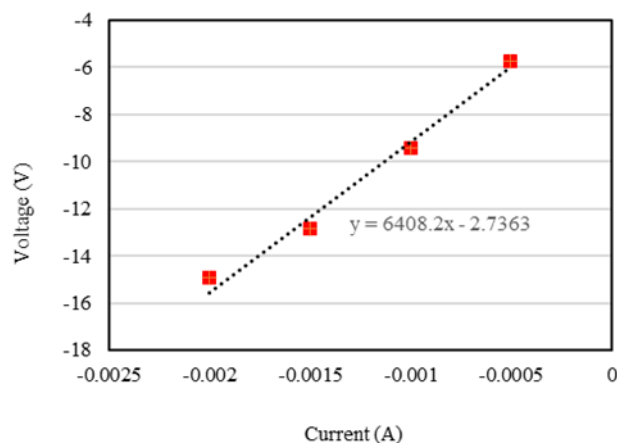


Fig. 5. Misura della tensione in funzione della corrente sul campione elettrofilato, PSUFU-02, in soluzione di NaCl 0,5 M a 25 °C.

Connectivity Acceptance TEST (CAT)

Una parte dell'attività è stata organizzata con un "dry-run" iniziale, che riporta i risultati del lavoro svolto, assumendo la padronanza del metodo di base. È stato eseguito il CAT (Connectivity Acceptance Test) per garantire il comando remoto della LE100 da un PC specificato da ENEA. Nella parte finale, viene descritto in dettaglio lo studio del metodo da seguire, oggetto della formazione. I test per la validazione della strumentazione sono definiti in ciascuna sezione. Per ogni test vengono specificati lo scopo, la metodologia e i criteri di accettazione. Inoltre, per ciascun test, sono incluse tabelle per la registrazione dei dati. I risultati devono essere riportati nella casella C/NC/NA durante l'esecuzione del test, come spiegato di seguito.

- **C:** for CORRECT VERIFICATION
- **NC:** for NON-CORRECT VERIFICATION
- **NA:** for NOT APPLICABLE

Le deviazioni rilevate saranno riportate nella sezione "Deviazioni" e il responsabile d le classificherà in una delle seguenti tre categorie:

- **CRITICAL (Cr):** The equipment cannot be validated with major deviations unsolved.
- **MAJOR (Ma):** The equipment can be approved with major deviations, but it is necessary to solve the deviations within an established period of time that should be agreed with the technicians.
- **MINOR (Mi):** Equipment or system can be used normally. The deviation can be partially corrected (or not corrected) without limiting the equipment approval.

Needed equipment

To perform the tests, the equipment below is needed:

- PC with Windows XP or higher
- One ethernet cable
- Any browser software
- SmartClient_V16.exe (it can be found in the Bionicia USB pen drive)
- OfflineRecipeEditorv5.exe (it can be found in the Bionicia USB pen drive)

CONNECTION

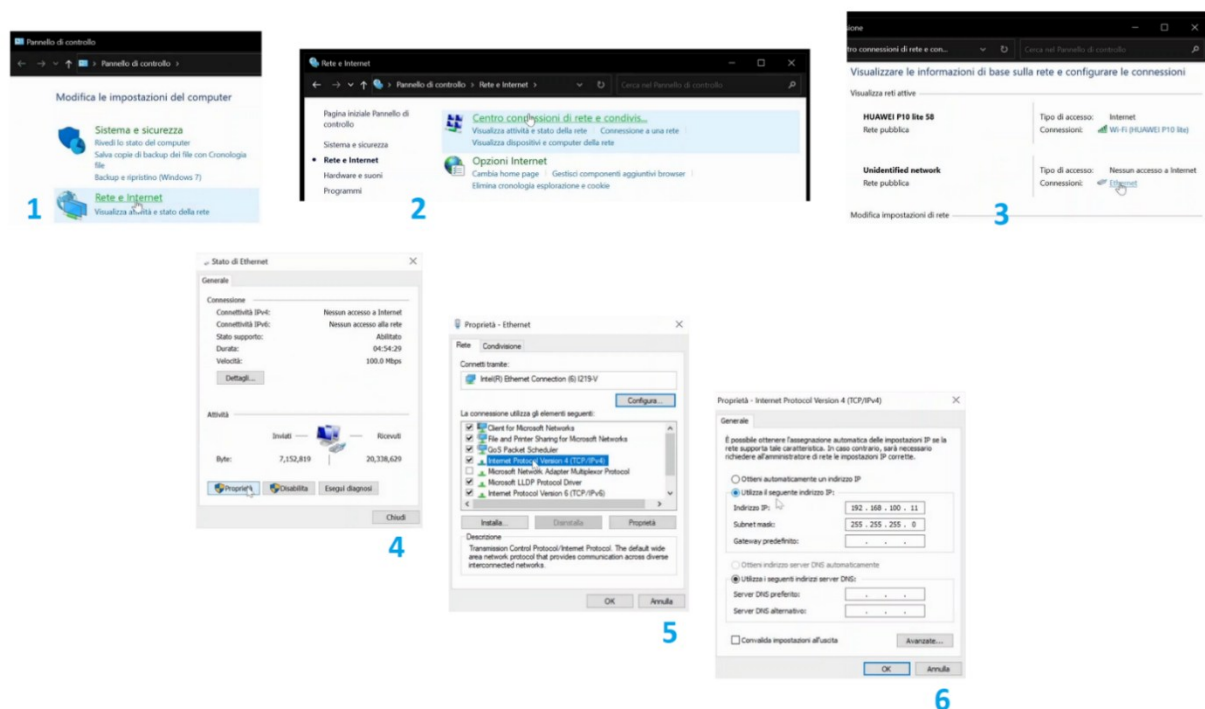
Due the specific procedure to establish the connection between a PC and the Human Machine Interface (HMI), operators should dedicate stably only one PC to be the remote controller of the LE100.

This connection may be established via LAN or via WIFI. Here below firstly is described the wired procedure, then how to install a wireless connection is explained.

Implemented connection procedure

- Power on and start the LE100
- Connect the PC to the HMI by the ethernet cable, using the "COM" LAN port behind the HMI.
- Open the Control Panel on the PC
- Click on "Network and Internet"
- Click on "Network and Sharing Centre"
- Click on the ethernet connection
- Access to the proprieties and double click on "Internet Protocol Version 4"

- Select the option “Use the following IP address” and insert the IP address 192.168.100.11. Then insert the subnet mask 255.255.255.0.
- Click OK and close all



Connection procedure

Now the connection is set between the specific PC and the LE100, and this procedure is no longer needed to be repeated.

Please note that that LAN port of the specific PC now cannot connect to the Internet. To reset it, simply select again the “obtain an Ip address automatically” in the “Internet Protocol Version 4”.

The specific PC can connect anyway to the Internet by Wi-Fi.

Wi-Fi connection

To install a wireless connection between the machine and the PC, connect the HMI to a Wi-Fi router by the ethernet cable. Connect the PC to that Wi-Fi and insert in the browser address bar the IP 192.168.1.1.

Then enter the router-modem password and change the router-modem local IP. The IP must be in the same range than the machine. For example, 192.168.100.10.

HMI REMOTE CONTROL

The SmartClient software, supplied alongside the LE100 machine, allows to visualize and control the HMI panel from the connected PC.

Implemented Smart Client installation procedure

- Save on the connected PC the SmartClient_V16.exe file that can be found in in the Bionicia USB pen drive
- Open the file with double click
- Insert in the “Sm@rtServer” box the IP address “192.168.100.2” and click on connect
- Insert pre-set username and password, respectively “admin” and “admin”
- Now you should see the HMI screen

REMOTE ACCESS TO HMI MEMORY

With the following procedure it's possible to browse remotely the contents saved in the HMI USB pen drive. This procedure substitutes the access to those files by extracting the USB pen drive and browsing with a PC.

Implemented access to HMI mini web procedure

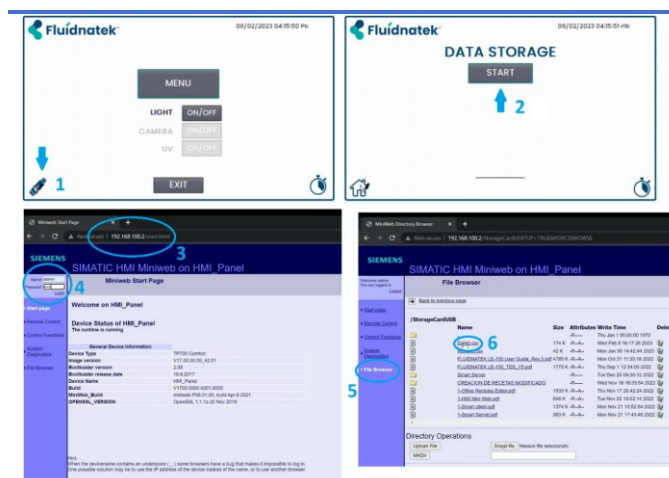
- On the connected PC open any browser software
- Insert in the address bar the IP 192.168.100.2
- Now HMI mini web panel should be shown
- Insert pre-set username and password, respectively "admin" and "admin" and log in
- Now click on "File browser", then on "Storage Card USB"

Here all files saved on the USB pen drive are shown.

Datalogs file

To download the datalogs file, start the data recording by clicking the USB pen drive logo in the manual menu, then click start. Now all the Set Points (SP) and Process Parameters (PV) will be saved on a CSV file named "Data0.csv" every minute.

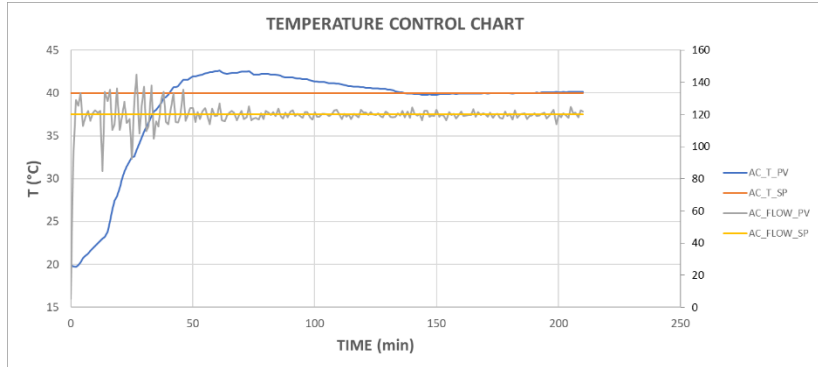
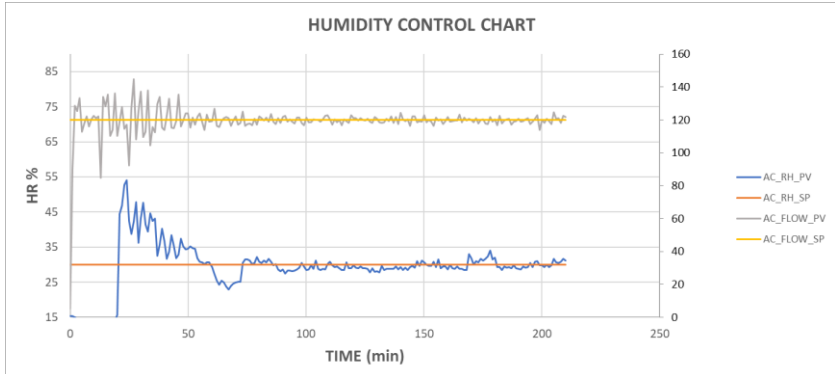
Finally access the HMI mini web and download the file Data0.csv in the Storage Card USB folder by clicking on it.



Remote HMI access procedure

Now the datalogs can be organized and plotted with an Excel sheet programmed to extract the values of interest and ordering them. An example of such file is supplied: *Datalogs_plotting_TEMPLATE.xlsx*.

CONNECTIVITY TESTS

SECTION	VERIFICATION		RESULT		#Note
4.1	Remote HMI control	SmartClient software controls smoothly the HMI panel	C		
		SmartClient inputs are executed without delays	C		
		All functionalities are accessible from SmartClient software	C		
		After restarting the PC connection installation is still set	C		
5.1	Remote HMI memory access	All files in the USB pen drive are visible from the HMI mini web	C		
		All files can be downloaded without issues	C		
5.1.1	Datalogs downloads	Delete the present Data0.csv file and restart data collection: the file reappears with new values	C		
		Download Data0.csv while running data collection: no issues are detected	C		
By remotely controlling the HMI run two hours of atmosphere cabin conditioning, download the datalogs and plot them.					
TEMPERATURE CONTROL CHART  HUMIDITY CONTROL CHART 			C		

TRAINING

The training was performed to ENEA personnel (Dott. Alfonso Pozio) during the installation and testing, in the days 6-9 February 2023. We remark that:

- Upon request of the customer, Nanofaber agreed to produce video tutorial of this LE100 in Italian language for perusal as quick-reference by the customer and subsequent training to more ENEA employees.
- In addition, Nanofaber remains available to perform further training in the next three months, also through video conference.
- A training certificate was issued for Dott. Alfonso Pozio. (ANNEX2)

Video Tutorial supplied to ENEA

The following video tutorial in Italian language are supplied:

- LE100_Installazione_Smartserver
- LE100_Esportazione_Datalogs
- LE100_Contrlllo_della_Alimentazione
- LE100_Controllo_Collettori_Rotanti
- LE100_Controllo_degli_Assi
- LE100_Controllo_del_Sistema_Gas
- LE100_Controllo_del_Timer
- LE100_Controllo_del_Voltaggio
- LE100_Controllo_della_ECU

11 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Consulenza società Nanofaber srl riguardante i seguenti obiettivi:

trasferimento, training e coaching al Team ENEA di metodiche di design per l'electrospinning e spray integrate per la messa a punto di modellazione statistica specifica per la fabbricazione di sistemi stack multi-layer; supporto continuativo per il perfezionamento interfaccia lato macchina & custom update firmware & software per le funzionalità multi-tecnologia e integrazione backend della GUI.

12 Pubblicazioni scientifiche

Articoli: S. Rakhshani, R. Araneo, A. Pucci, A. Rinaldi, C. Giuliani and A. Pozio, "Synthesis and Characterization of a Composite Anion Exchange Membrane for Water Electrolyzers (AEMWE)", *Membranes*, 13/1, (2023), 109.

13 Eventi di disseminazione

14 Descrizione dei risultati ottenuti

I risultati in termini di conducibilità indicano che la procedura per immersione di fase è più efficace per l'attivazione della membrana (Tabella 3).

Tabella 3. Valori di conducibilità dei differenti campioni testati.

Commercial Membrane (Backbone)	Composition	Thickness(μm)	Gurley number(s)	Porosity %	Activated	Conductivity - $\sigma_{\text{sample}}(\text{mS cm}^{-1})$
Celgard® 3401 (Surfactant-Coated)	Microporous Monolayer Membrane (PP)	25	620	41	fumion	3
Celgard® 3401 (Surfactant-Coated)					fumion	0.0003
Celgard® 2325	Microporous Trilayer Membrane (PP/PE/PP)	25	645	39	fumion	0.0228
Celgard® 2325					fumion-Imm	0.0005
FS2190 (Freudenberg and co.KG)	PP	176	High permeable	>90[42]	fumion	21.2
FS2190 (Freudenberg and co.KG)					fumion-Imm	0.09
FS2226(Freudenberg and co.KG)	PP	230	High permeable	>90[42]	fumion	0.35
FS2226(Freudenberg and co.KG)					fumion-Imm	0.5207
Glass Fiber (Whatman)	(nominally) ceramic	190	High permeable	>90[42]	fumion	1.12
Glass Fiber (Whatman)					fumion-Imm	0.1147

Per l'analisi statistica, è stato utilizzato MINITAB al fine di esaminare l'eventuale presenza di correlazioni tra le variabili riportate nella Tabella 2. Per regolarizzare il dataset, ai campioni etichettati come "Alta permeabilità" sono stati assegnati, per coerenza numerica, un valore arbitrariamente elevato di numero di Gurley pari a 10.000 s e una porosità del 90%. Sulla base di queste assunzioni, è stato generato il diagramma di dispersione riportato in Fig. 6, che mostra la distribuzione dei dati per i sottogruppi Fumion (per inversione di fase) e Imm (per immersione).

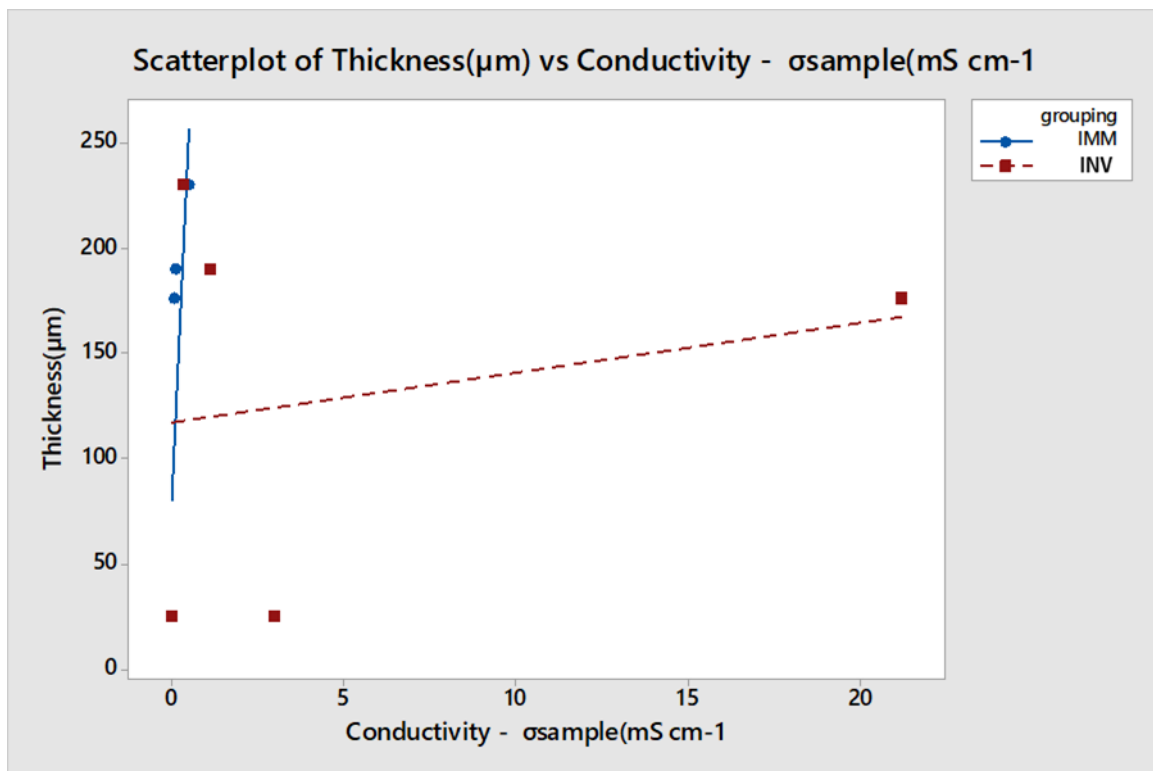


Fig.6. Scatter-plot della conducibilità vs. lo spessore.

Sebbene per il sottogruppo Imm sia emersa una correlazione evidente tra le variabili analizzate, i dati relativi al sottogruppo Inversione risultano distribuiti in modo casuale, senza seguire un andamento definito. È tuttavia interessante notare che proprio nel sottogruppo Inversione è stato osservato il valore massimo della serie, pari a 21 σ [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$], a indicare un potenziale di prestazione elevato, seppur non sistematico.

L'analisi di regressione condotta sui dati conferma l'assenza di una relazione statisticamente significativa tra le variabili: il valore di p ottenuto è del 67%, ben al di sopra della soglia comunemente accettata per la significatività statistica (5%). Inoltre, il coefficiente di determinazione R^2 risulta inferiore al 3%, indicando che il modello di regressione spiega una porzione trascurabile della variabilità osservata nei dati.

Questi risultati suggeriscono che, nel caso della procedura a inversione di fase, la variabilità delle prestazioni non può essere attribuita linearmente ai parametri analizzati, e che probabilmente entrano in gioco fattori non considerati nel modello attuale. Al contrario, la correlazione osservata per il sottogruppo Imm potrebbe riflettere una maggiore dipendenza dei risultati da parametri strutturali misurabili, pur senza raggiungere le stesse prestazioni massime.

Regression Analysis: Conductivity - σ_{sample} (mS cm^{-1} versus Thickness(μm))

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	9,435	9,435	0,20	0,668
Thickness (µm)	1	9,435	9,435	0,20	0,668
Error	8	380,878	47,610		
Lack-of-Fit	2	150,827	75,414	1,97	0,220
Pure Error	6	230,051	38,342		
Total	9	390,313			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
6,89999	2,42%	0,00%	0,00%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	1,20	3,91	0,31	0,767	
Thickness (µm)	0,0112	0,0251	0,45	0,668	1,00

Regression Equation

Conductivity - σ_{sample} (mS cm-1 = 1,20 + 0,0112 Thickness (µm)

Fits and Diagnostics for Unusual Observations

Obs	Conductivity - σ_{sample} (mS cm-1	Fit	Resid	Std Resid	
5	21,20	3,16	18,04	2,80	R

R Large residual

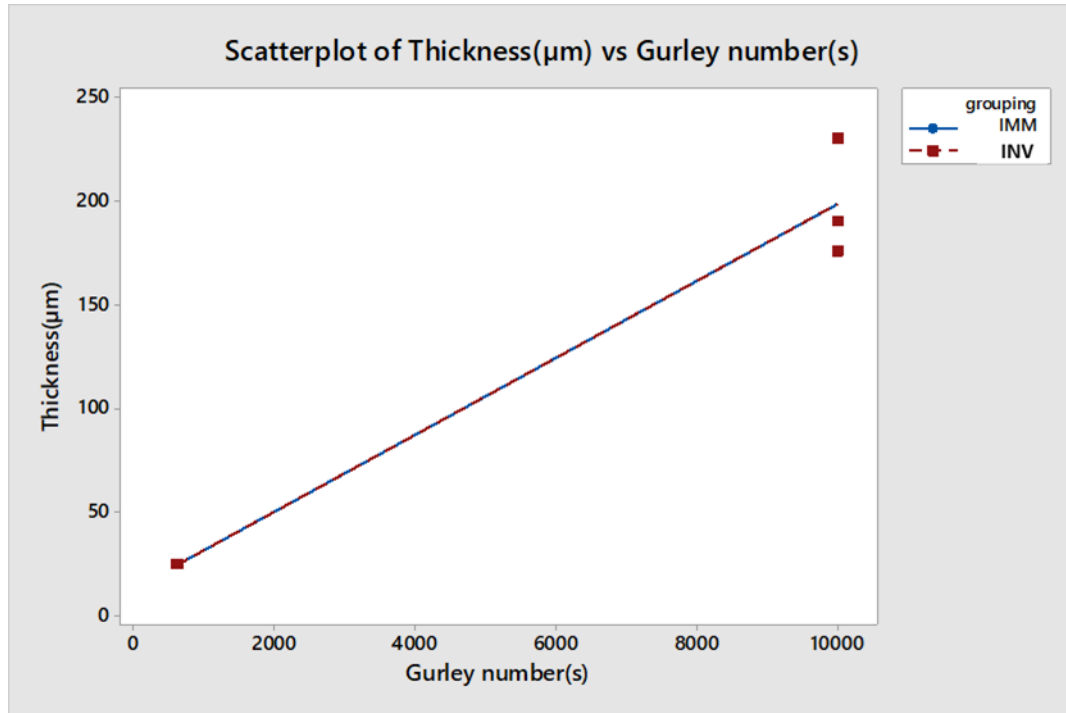
Tuttavia, è stata individuata una correlazione interessante tra un'altra coppia di variabili di interesse: lo spessore e il numero di Gurley, come illustrato nel grafico di Figura 5. L'analisi di regressione condotta su questi dati evidenzia una correlazione molto forte, con valori di determinazione pari a $R^2 = 96\%$, $R^2(\text{adjusted}) = 95\%$ e $R^2(\text{predicted}) = 93\%$.

Questi risultati indicano che il modello statistico sviluppato è altamente rappresentativo della relazione tra le due variabili. L'elevato valore di R^2 suggerisce che la quasi totalità della variabilità osservata nel numero di Gurley può essere spiegata dallo spessore del campione. Inoltre, la coerenza tra i valori di R^2 corretto e predetto conferma la solidità del modello anche in fase di generalizzazione, ovvero nella sua capacità di predire nuovi dati al di fuori del set di training.

Questa evidenza statistica supporta l'ipotesi che lo spessore sia uno dei principali fattori determinanti nella resistenza al passaggio dell'aria (misurata dal numero di Gurley), e che tale relazione possa essere sfruttata per ottimizzare le caratteristiche delle membrane in fase di progettazione o trattamento (Figura 7).

Statistical Model

$$\text{Gurley number (s)} = -426 + 51,70 \text{ Thickness } (\mu\text{m})$$



Regression Analysis: Gurley number(s) versus Thickness(μm)

Analysis of Variance

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	201840652	201840652	184,33	0,000
Thickness (μm)	1	201840652	201840652	184,33	0,000
Error	8	8760108	1095014		
Lack-of-Fit	2	8759483	4379742	42045,52	0,000
Pure Error	6	625	104		
Total	9	210600760			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1046,43	95,84%	95,32%	93,66%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-426	593	-0,72	0,493	
Thickness (μm)	51,70	3,81	13,58	0,000	1,00

Fig.7. Scatter-plot del numero di Gurley Number vs. lo spessore & analisi di regressione MINITAB.

La conclusione principale è che la membrana FS2190, attivata mediante la procedura ad inversione di fase, si è comportata come un outlier, mostrando una conducibilità sorprendentemente elevata. Tuttavia, si è successivamente rivelato trattarsi di un artefatto dovuto all'elevata permeabilità: infatti, questo campione risultava permeabile ai liquidi. Ciò è stato verificato inserendo la membrana nella cella e riempiendo con soluzione di NaCl solo un lato; si è osservato che la soluzione salina passava attraverso la membrana, risalendo sull'altro lato. Il passaggio della soluzione attraverso la membrana giustifica il valore anomalo di conducibilità, poiché il sistema, in pratica, risultava cortocircuitato.

Nonostante la bassa conducibilità effettiva, l'adsorbimento dell'ionomero nel sistema è stato valutato e confermato tramite analisi FTIR. Gli spettri sono riportati in Figura 8 per tutti i casi relativi ai campioni trattati con la procedura ad inversione di fase.

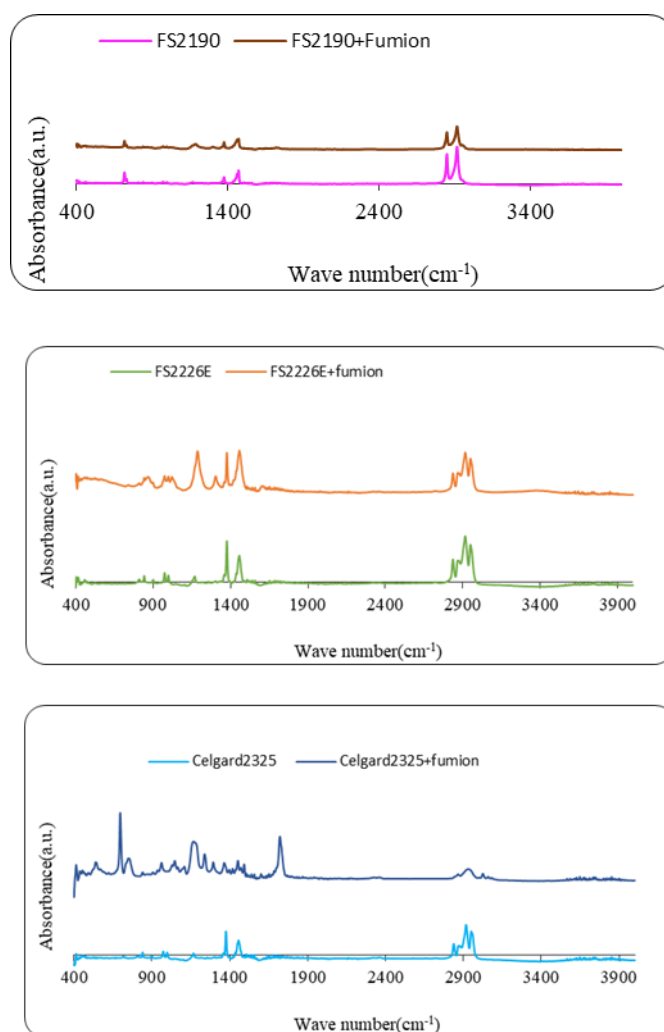


Fig. 8. Spettro FTIR delle diverse membrane prima e dopo l'attivazione con Fumion tramite la procedura ad inversione di fase.

È stato deciso di utilizzare la membrana FS2190 come riferimento per le modifiche successive, poiché si tratta di una membrana polimerica con struttura fibrosa, simile ai materiali ottenuti tramite elettrofilatura (electrospun mats). In Figura 9, le immagini SEM della FS2190 prima e dopo l'attivazione con Fumion non mostrano differenze evidenti a un primo sguardo.

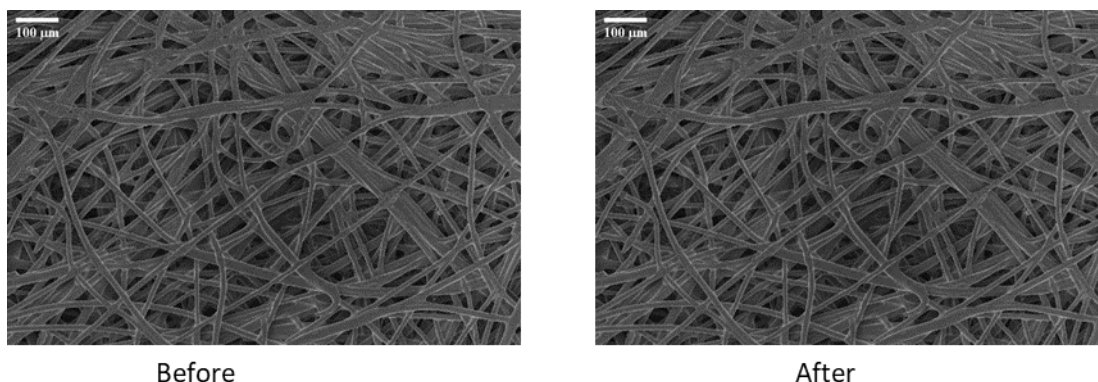


Fig.9. Immagini SEM della membrana FS2190 prima e dopo attivazione con Fumion.

Tabella 4. Permeabilità all'aria della FS2190 dopo diverse attivazioni successive con Fumion.

Samples	FS2190	weight(gr)	Air permeability (cm3/cm2/s)
Before Activation	0	0.1038	51.67
after 1st activation	1	0.125	26.05
after 2nd activation	2	0.135	15.50
after 3rd activation	3	0.1317	21.53

L'attività si è concentrata sulla saturazione della microstruttura attraverso impregnazioni multiple. In effetti, la porosità iniziale risulta troppo elevata per riuscire a riempire tutti i pori in un'unica applicazione. Tuttavia, abbiamo osservato che non è possibile impregnare il campione con Fumion più di due volte: dopo la terza impregnazione non si registra alcun incremento di peso, come è chiaramente visibile nella tabella 4.

L'analisi di regressione ha evidenziato una buona correlazione, rappresentata in Figura 8, supportata da un modello statistico accurato, descritto nel dettaglio di seguito:

Regression Analysis: Air permeability (cm3/cm2/s) versus weight(gr)

The regression equation is
Air permeability (cm3/cm2/s) = 168.9 - 1132 weight(gr)

S = 1.60796 R-Sq = 99.3% R-Sq(adj) = 99.0%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	755.121	755.121	292.06	0.003
Error	2	5.171	2.586		
Total	3	760.292			

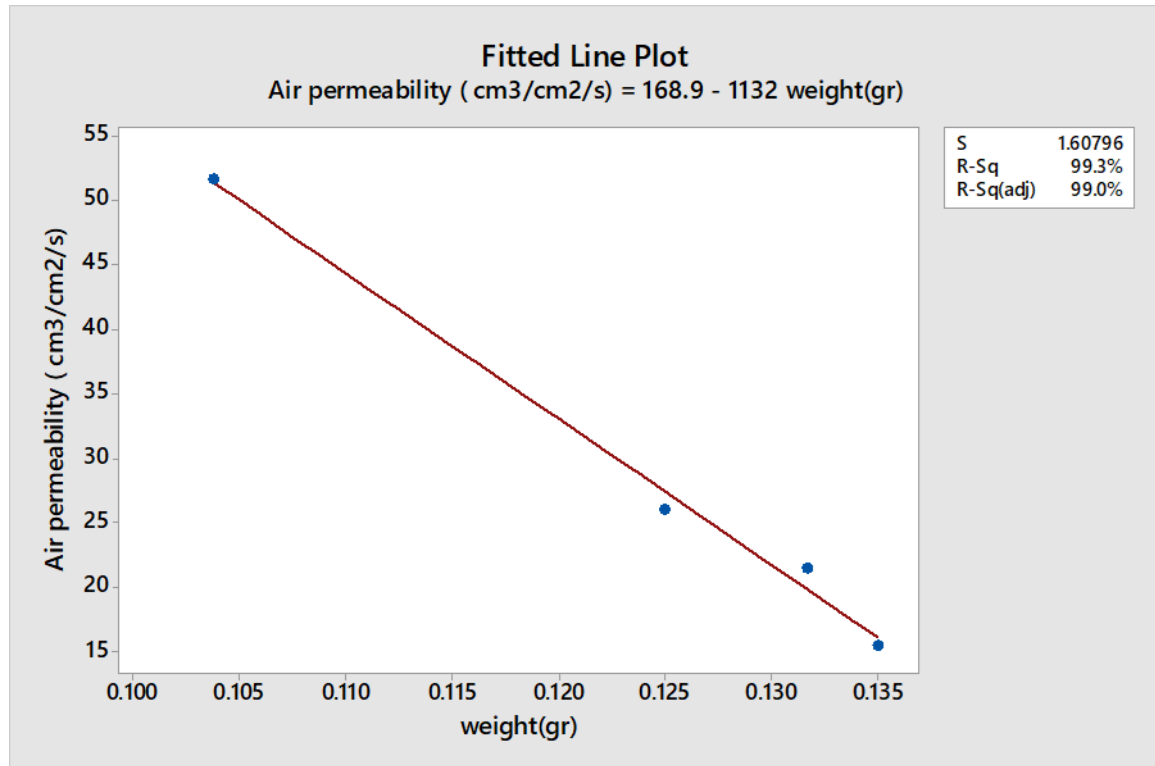


Fig. 10. Diminuzione della permeabilità all'aria della membrana multifase FS2190 attivata, in funzione dell'incremento di peso.

Per completare lo studio e ottimizzare i risultati di riferimento presentati in Figura 10, è stata eseguita una serie di laminazioni a freddo (*cold roll-press*) finalizzate alla chiusura della porosità prima dell'attivazione. Il processo è stato effettuato utilizzando la calandra NANOFABER (Figura 11), dotata di una larghezza massima di 25 cm e di due micrometri per regolare con precisione il gap di laminazione.

La Figura 11 mostra il sistema di controllo della velocità di laminazione e il sensore di pressione, che consentono un controllo fine del processo.



Fig.11. Calandra Nanofaber per la laminazione delle membrane.

Diversi campioni di FS2190 sono stati processati a diverse distanze di apertura (Gap), come indicato nella Tabella 5. La permeabilità all'aria è stata nuovamente misurata con lo strumento Gurley. Dopo il campione FS2190-press-8, le fibre aderiscono strettamente tra loro e l'area aperta si riduce in modo significativo, come mostrato nella Figura 12.

Tabella 5. Laminazione del campione FS2190 prima dell'attivazione

FS2190	GAP (μm)	Air permeability ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$)
press-2	200	16.49
press-3	180	9.75
press-4	150	3.40
press-5	130	2.44
press-6	110	2.36
press-7 (3 times)	110	0.36
press-8 (6times)	110	0.05
press-8 (6times)+ Fumion	110	0.01

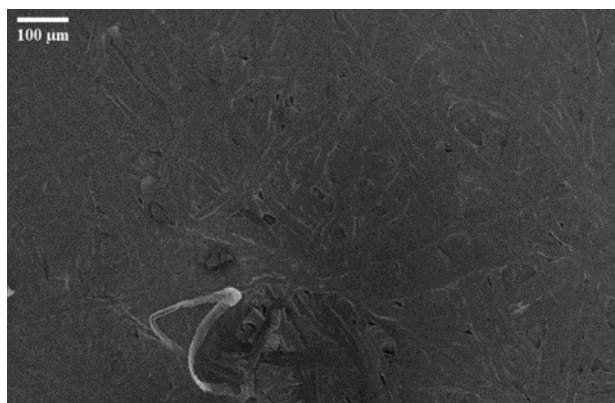


Fig.12. Immagine SEM della membrana FS2190 pressata.

L'ultimo campione, caratterizzato dal valore più alto di Gurley (quindi dalla minore permeabilità all'aria), è stato attivato con Fumion e successivamente valutato in termini di numero di Gurley e conducibilità nella cella (Tabella 6).

Tabella 6. Misura della conducibilità della membrana FS2190 pressata e attivata.

Sample	Air permeability (cm ³ /cm ² /s)	Conductivity - $\sigma_{sam-ple}$ (mS cm ⁻¹) at 22°C	Conductivity - $\sigma_{sam-ple}$ (mS cm ⁻¹) at 25 °C
FS2190-pressed + Fumion	0.01	1.7	2.4

Questo risultato è significativo, in quanto paragonabile a quello della membrana commerciale Celgard3401. Tuttavia, sembra che la microstruttura finale sia risultata eccessivamente chiusa, al punto che non è stato possibile introdurre una quantità sufficiente di Fumion all'interno della membrana. L'incremento di peso dopo l'attivazione con Fumion è infatti solo del 16% rispetto alla membrana laminata "nuda", un valore piuttosto basso che suggerisce una limitata penetrazione dell'ionomero.

Questo studio pone le basi per le prove da applicare alla membrana in PSU (polisulfone), con l'obiettivo di individuare un grado ottimale di "apertura" microstrutturale che permetta un'efficace impregnazione con l'ionomero. Durante questa fase di attività, è stato anche sperimentato il comportamento estremo dei materiali, sottoponendoli a rapporti di laminazione molto elevati, che hanno probabilmente danneggiato la microstruttura interna. Per questo motivo, è stata definita una procedura di laminazione ottimizzata, da adottare come standard operativo. In particolare, lo spessore iniziale del campione deve essere misurato con uno stereomicroscopio ottico (nel nostro caso 130 μ m), e successivamente il campione viene laminato progressivamente secondo quanto riportato in Tabella 7. Le variazioni di permeabilità all'aria e di spessore sono rappresentate nei grafici riportati in Figura 13 e Figura 14.

Tabella 7. Procedura di pressatura Nanofaber per il campione FS2190.

FS2190	GAP between rollers (μ m)	Number of passes	Thickness (μ m)	Gurley (s)	Air permeability (cm ³ /cm ² /s)
0	----	0	129.2	3.3	46.97
1	390	2	-	3.9	39.74
2	390+380	2+2	-	4	38.75
3	390+380+370	2+2+2	-	3.8	40.79
4	390+380+370+360	2+2+2+2	-	3.9	39.74
5	390+380+370+360+350	2+2+2+2+2	113.22	4.3	36.05
6	390+380+370+360+350+340	2+2+2+2+2+2	109.4	5.5	28.18
7	390+380+370+360+350+340+330	2+2+2+2+2+2+2	103.77	6	25.83
8	390+380+370+360+350+340+330+320	2+2+2+2+2+2+2+2	96.43	9	17.22
9	390+380+370+360+350+340+330+320+310	2+2+2+2+2+2+2+2+2	91.42	16	9.69
10	390+380+370+360+350+340+330+320+310+300	2+2+2+2+2+2+2+2+2+2	86.42	26	5.96
11	390+380+370+360+350+340+330+320+310+300+290	2+2+2+2+2+2+2+2+2+2+2	82.87	32.6	4.75
12	390+380+370+360+350+340+330+320+310+300+290+280	2+2+2+2+2+2+2+2+2+2+2+2	84.35	36.9	4.20

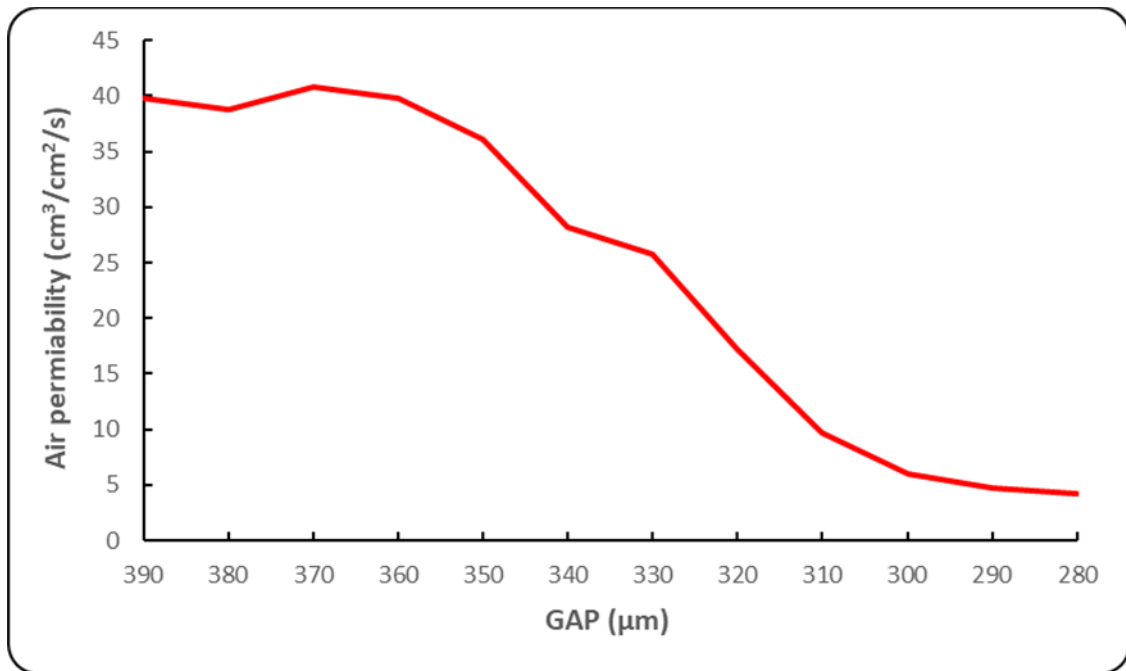


Fig. 13. Variazione della permeabilità all'aria della FS2190 durante le fasi di pressatura.

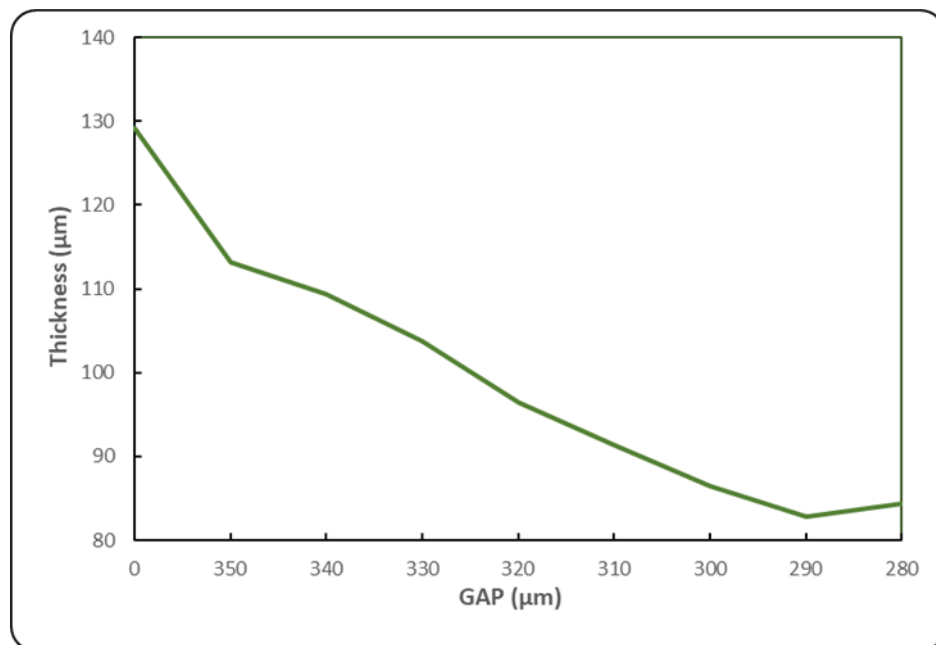


Fig. 14. Variazione dello spessore della FS2190 durante le fasi di pressatura.

Nell'ambito del TEST2 è stato esplorato un approccio completamente nuovo per sintetizzare una membrana AEM, elettrofilando una soluzione mista di PSU/Fumion al fine di ottenere una membrana multifase conduttiva composta da fibre Janus. Tuttavia, non tutti i polimeri e le soluzioni sono adatti all'elettrofilatura a causa delle loro caratteristiche chimico-fisiche. La soluzione al 24% p/p di polisulfone disciolta in NMP rappresentava un'opzione di riferimento comoda per ottenere una struttura portante adatta alla membrana AEM.

Il problema affrontato in questa attività era combinare il PSU con Fumion, che è l'ionomero commerciale selezionato, fornito in soluzione in NMP. Poiché il PSU si dissolve anch'esso in NMP, non era possibile semplicemente impregnare o infiltrare il supporto con l'ionomero, come fatto nel TEST 1 o in un lavoro precedente con Celgard3401.

La morfologia del tappeto elettrofilato e la sua capacità di essere filato sono fortemente influenzate da diversi fattori, inclusi parametri ambientali (temperatura T e umidità relativa RH), proprietà della soluzione (concentrazione, viscosità, conducibilità e solvente) e parametri del sistema di elettrofilatura (differenza di tensione ΔV , portata FR, distanza d tra emettitore e collettore, e calibro dell'ago).

Ad esempio, in base a come la soluzione interagisce con il vapore acqueo circostante, l'umidità può influenzare il diametro delle fibre, che può diminuire per alcuni polimeri in condizioni di alta umidità relativa. È inoltre importante che la concentrazione del polimero nella soluzione sia mantenuta a livelli adeguati, altrimenti il getto di elettrofilatura formerà gocce senza produrre fibre. Allo stesso modo, una concentrazione troppo alta può causare forze viscosi tali da impedire la formazione del cono di Taylor o il corretto allungamento del getto di fibre durante l'elettrofilatura. Il solvente nella soluzione deve evaporare a un ritmo appropriato per evitare l'intasamento della soluzione e per creare una struttura più fibrosa. Le distanze tipiche tra lo spinneret e il collettore sono tra 10 e 20 cm, sufficienti per l'evaporazione del solvente nel getto di polimero. Inoltre, spinneret con diametri interni più piccoli tendono meno a intasarsi (riducendo il contatto con l'aria) e producono fibre con diametro inferiore (meno tensione superficiale e meno goccioline alla punta), riducendo i difetti a "perline" sulle fibre.

Ricordando che durante il primo anno sono stati ottenuti modelli statistici per il PSU e che il DOE ha confermato l'esistenza di un dominio di producibilità stabile per modificare i parametri di processo, poiché la ricetta è stata applicata per la prima volta sulla nuova LE100, è stato necessario effettuare alcune prove iniziali per assicurarsi che la soluzione di PSU al 24% p/p potesse essere elettrofilata come previsto, cosa che effettivamente è avvenuta (Fig. 15).

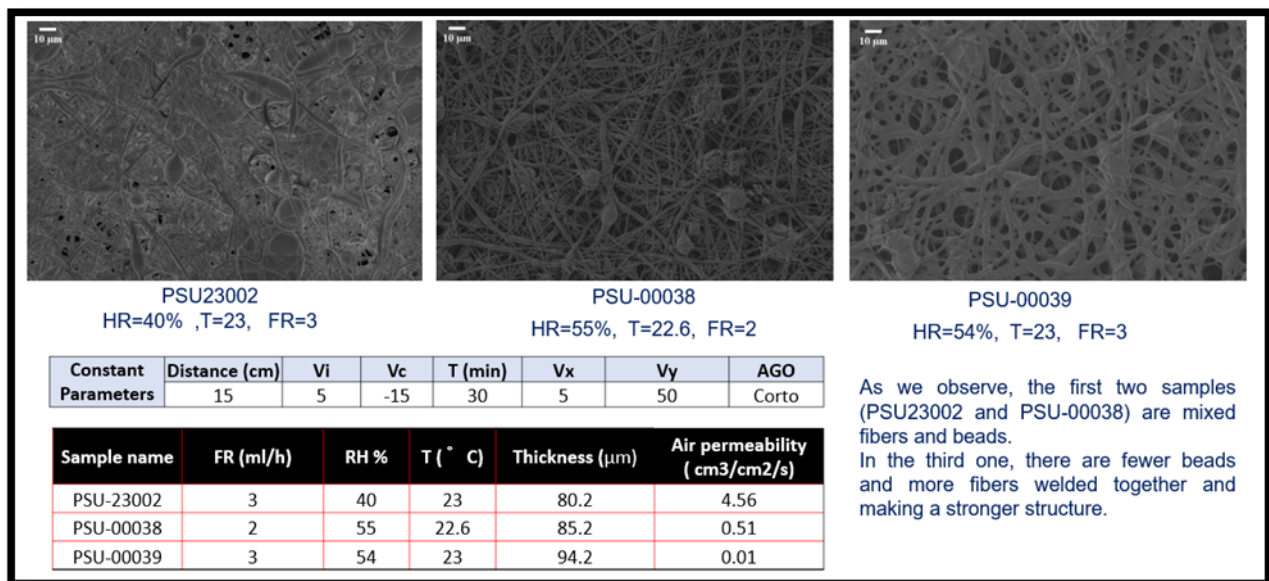


Fig. 15. Prova iniziale della ricetta base di PSU al 24% con alcune variazioni per garantire la formazione della membrana elettrofilata di PSU sulla nuova LE100.

Una volta confermata la ricetta di riferimento, alla soluzione di elettrofilatura è stato aggiunto Fumion. Dopo aver provato diverse combinazioni, la soluzione arricchita con Fumion è stata infine processata in un tappeto non tessuto. In particolare, una soluzione mista di PSU/Fumion con l'1% in volume di Fumion è stata elettrofilata per ottenere un tappeto fibroso non tessuto (etichettato come PSUFU-01).

Come dimostrato dalle immagini SEM (Fig. 16), la membrana fibrosa è stata sintetizzata con successo, producendo una rete regolare di fibre sub-micrometriche, senza la formazione di perline. Il campione PSUFU-01 è stato realizzato con una superficie di circa 40 cm² e uno spessore di 25±2 μm. La membrana appare costituita da diversi strati di fibre intrecciate all'interno della sua struttura (le immagini inferiori della Fig. 16 mostrano come i diversi strati possono produrre differenti profondità di campo nell'immagine), con elevata porosità e un'architettura a pori aperti. La sua permeabilità all'aria è pari a 1,77 cm³/cm²/s, confermando che la struttura della membrana è piuttosto porosa, indicando che in futuro si dovrebbe puntare a una microstruttura più densa per evitare il passaggio diretto di acqua e soluzione attraverso la cella.

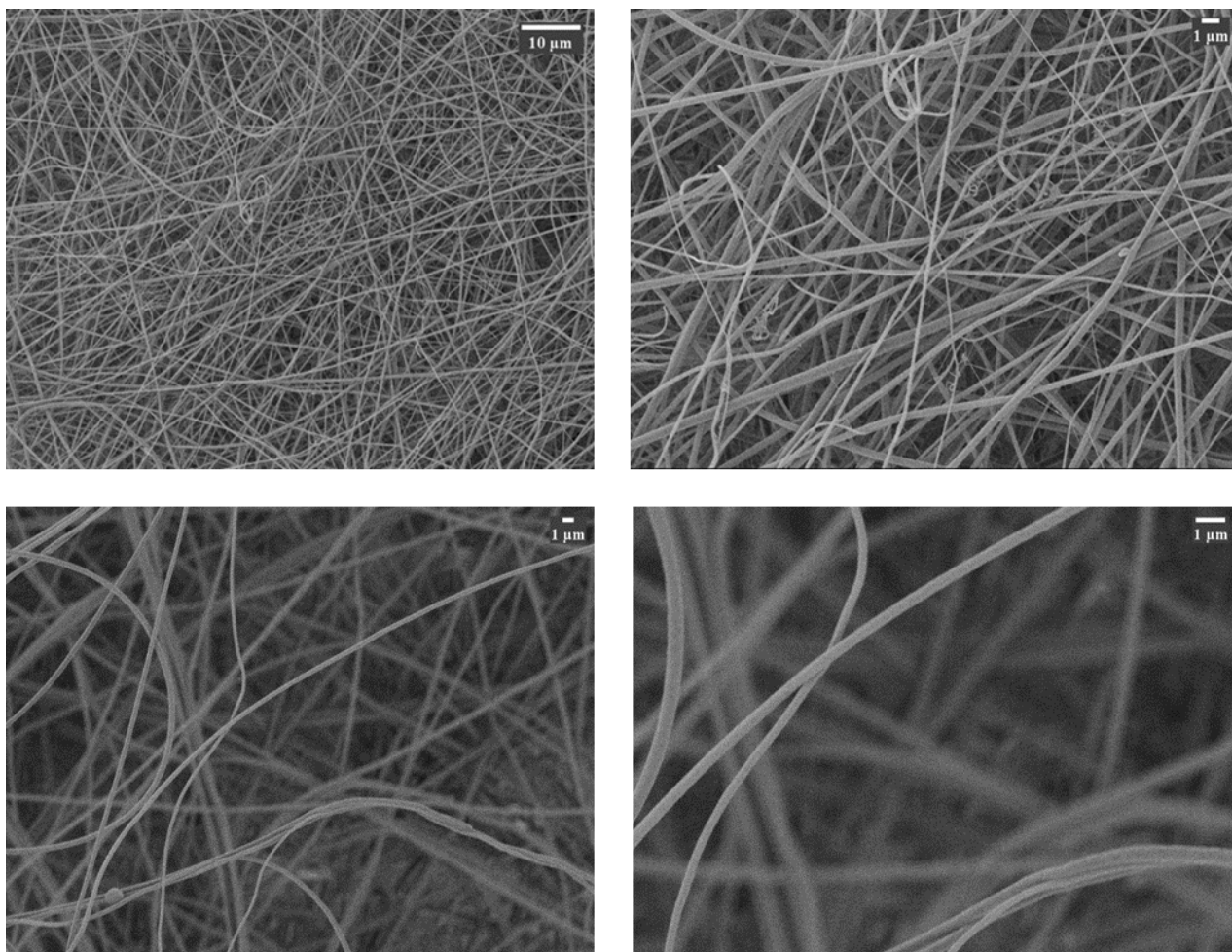


Fig. 16. Immagine SEM del campione PSUFU-01 (Fumion 1%) a diverse magnificazioni, a $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $UR = 45\%$, $d = 16\text{ cm}$, $FR = 0,6\text{ ml/h}$ e $\Delta V = 26\text{ V}$.

Come ottimizzazione, per affrontare questo problema, inizialmente è stata ridotta la distanza tra l'emettitore (d) e il collettore e, in un secondo passaggio, è stata aumentata la portata (FR). Questo ha permesso alle fibre di raggiungere il collettore in uno stato quasi umido e di distribuirsi sulla superficie, chiudendo così la porosità e favorendo la coalescenza delle fibre in nodi.

Come si può osservare in Fig. 17, l'immagine a) mostra la struttura del campione quando è stata solamente ridotta la distanza d , mentre l'immagine b) mostra il campione in cui sia la distanza d è stata ridotta che la portata FR è stata aumentata contemporaneamente.

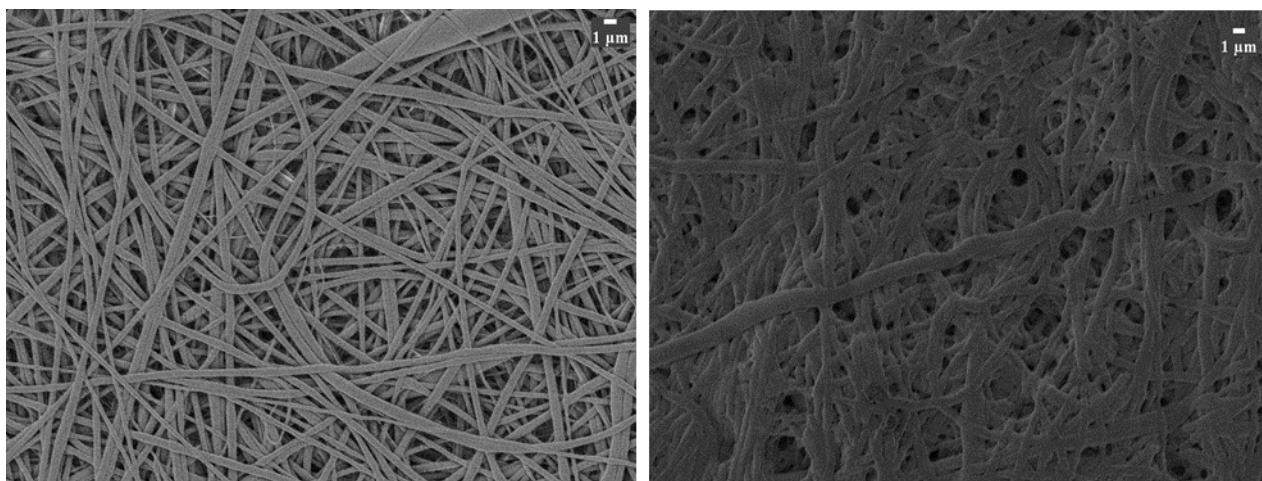


Fig. 17. Immagine SEM di PSUFU (Fumion 1%) con a) $d = 12$ cm, $FR = 0,6$ ml/h, e b) $d = 10$ cm, $FR = 1$ ml/h (PSUFU-02)

La microstruttura risultante, simile a un reticolo, dell'ultima prova (etichettata come PSUFU-02) presentava una disposizione significativamente più densa, con permeabilità all'aria pari a zero. In effetti, non è stato possibile misurare con precisione la permeabilità, poiché il tempo necessario per far passare 100 cm^3 di aria attraverso un'apertura di $0,64 \text{ cm}^2$ superava il tempo massimo di prova (>8 ore). Il modulo di Young (E) e la resistenza a trazione ultima (UTS) di quest'ultima membrana elettrofilata, ottenuti dalle curve sforzo-deformazione, sono riportati nella Tabella 7. Le prove di trazione uniaxiale sono state eseguite da NANOFABER utilizzando un telaio di carico DEBEN 200 dotato di cella di carico da 200 N.

Tabella 8. Caratteristiche del campione elettrofilato: PSUFU-02

Sample ID	Thickness (μ)	$E(\text{MPa})$	UTS (MPa)	σ (μScm^{-1})
PSUFU-02	25 ± 2	2.086	0.055	0.1

Sebbene le proprietà microstrutturali e meccaniche della seconda membrana elettrofilata risultino promettenti — in particolare per l'elevata omogeneità delle fibre, l'assenza di difetti macroscopici e la buona resistenza meccanica — la conducibilità ionica misurata si è rivelata ancora molto bassa. Questo risultato era prevedibile, considerando la limitata quantità di ionomero presente nella soluzione elettrofilata (solo 0,15% p/p di contenuto attivo), come riportato in Tabella 8. La bassa percentuale di Fumion non è sufficiente a creare un reticolo conduttivo continuo (percolante) all'interno della struttura della membrana, condizione necessaria per garantire un'efficiente conduzione degli ioni OH^- . Tuttavia, l'importanza di questo studio risiede nell'aver dimostrato la fattibilità tecnica della co-elettrofilatura PSU/Fumion con una morfologia controllata e replicabile. Il risultato ottenuto, pur non essendo ancora funzionale dal punto di vista elettrochimico, rappresenta un benchmark produttivo sul quale sviluppare ottimizzazioni future. L'elevata qualità strutturale ottenuta costituisce infatti una solida base su cui costruire. Questo apre la strada a sviluppi mirati, che prevedano un progressivo aumento del contenuto di ionomero nella soluzione di partenza. Tali sviluppi dovranno mirare a trovare un compromesso ottimale tra conducibilità ionica e integrità meccanica, al fine di ottenere una membrana multifase realmente efficace per applicazioni in celle a combustibile AEM.